云 南 植 物 研 究6（4）：463—466，1984
Acta Botanica Yunnanica

金铁锁的三萜化合物

浦湘渝　　杨崇仁　　周　俊*
（中国科学院昆明植物研究所）

THE TRITERPENOID COMPOUNDS FROM PSAMMOSILENE TUNICOIDES

Pu Xiangyu, Yang Tsungren and Zhou Jun*
(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)

金铁锁（*Psammosilene tunicoides* W. C. Wu et C. Y. Wu）为石竹科金铁锁属植物，该属仅此一种，特产于我国西南部，是云南民间重要药用植物，常用于止血止痛，活血祛瘀等[1]。其根部富含皂甙，有镇痛、抗炎和抑菌等生理活性[2]。我们将金铁锁根总皂甙用酸水解后分离到多种皂甙元成分，本文报告其中六个皂甙元的分离和结构鉴定，它们均为齐墩果烷型五环三萜化合物。

将金铁锁根按常法抽提，由正丁醇提取所得总皂甙以4％盐酸加热回流水解七小时后常法处理，醋酸乙酯提取得总甙元，经硅胶柱层析分离，以醋酸乙酯-石油醚溶剂系统梯度洗脱，得到各单体甙元。

甙元 1　熔点356—358°C；元素分析得分子式 $C_{30}H_{46}O_5$（计算值：C 74.03，H 9.53；实验值：C 74.11，H 9.83）；红外光谱 $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：3430（OH），2950，1700—1697（COOH）；^{13}C核磁共振谱δ（$CDCl_3$）：39.0（1），28.2（2），75.4（3），51.9（4），54.4（5），21.6（6），33.2（7），40.1（8），48.3（9），36.8（10），23.8（11），122.4（12），144.8（13），42.1（14），27.7（15），23.8（16），46.6（17），41.9（18），46.6（19），30.9（20），34.2（21），33.2（22），180.6（23），12.2（24），16.0（25），17.3（26），26.1（27），180.1（28），33.2（29），23.8（30）；按常法制备得甲酯衍生物，熔点246—249°C；^{1}H核磁共振谱δ（$CDCl_3$）：0.70（3H），0.93（9H），1.14（6H）（各单峰，$CH_3\times6$），2.89（1H，多重峰、C_{18}-H），3.63（3H），3.73（3H）（各单峰，$CH_3O\times2$），4.07（1H，多重峰，C_3-H），5.25（1H、多重峰，C_{12}-H），9.05（1H，单峰，OH，D_2O交换后消失）；质谱m/z：514（M^+，$C_{32}H_{50}$

本文于1984年4月9日收到。
*通讯联系人

O_5), 499 (M-CH_3), 496 (M-H_2O), 455 (M-$COOCH_3$). 454, 437 (455-H_2O), 396 (455-$COOCH_3$), 300, 262 (a, 基峰), 251, 234 (c), 233 (d), 203 (b), 175 (C-$COOCH_3$), 174 (d-$COOCH_3$), 133; 以上数据与已知丝石竹酸 (gypsogenic acid) (1) 相符[3]。

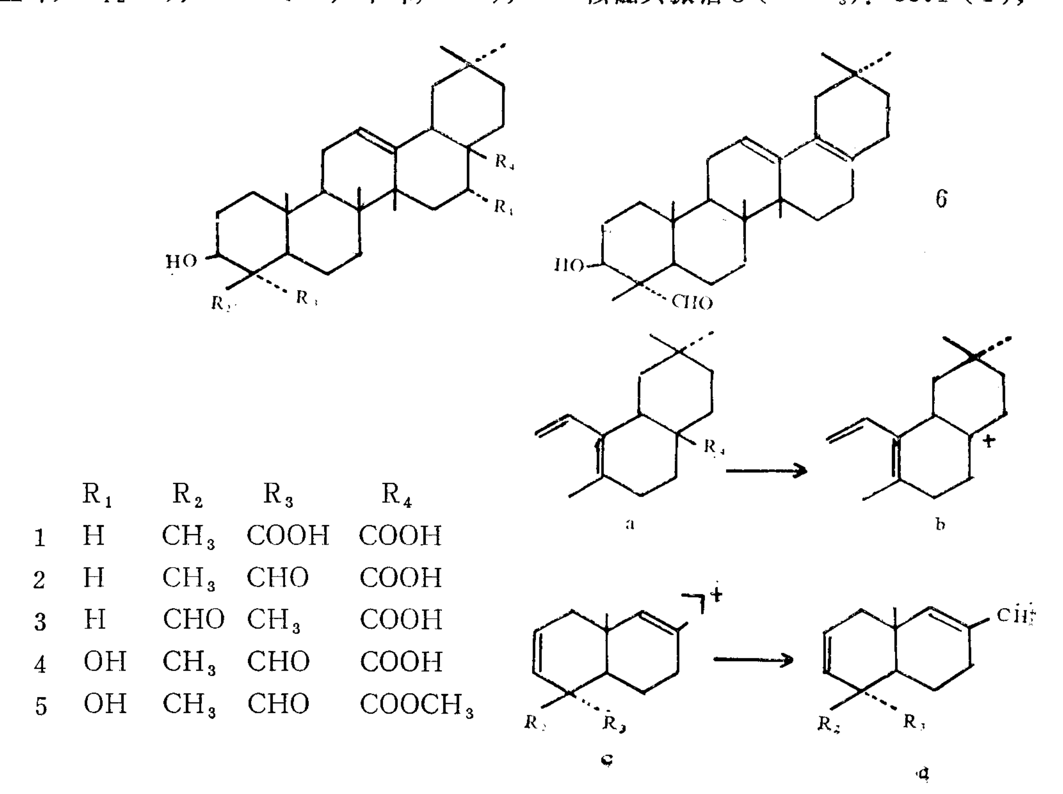
甙元 2 熔点273—276°C (247—249°C熔结); 元素分析得分子式$C_{30}H_{46}O_4$(计算值: C 76.55, H 9.85; 实验值: C 76.44, H 9.85); 红外光谱ν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 3450 (OH), 2930, 1700 (COOH), 1690 (CHO); ^1H核磁共振谱δ ($CDCl_3$): 0.75, 0.91, 0.93, 0.97, 1.06, 1.15 (各3H, 单峰, $CH_3 \times 6$), 2.81 (1H, 多重峰, C_{18}-H), 3.78 (1H, 多重峰, C_3-H), 5.28 (1H, 多重峰, C_{12}-H), 9.41 (1H, 单峰, CHO); 质谱m/z: 470 (M^+, $C_{30}H_{46}O_4$), 452 (M-H_2O), 425(M-COOH), 407 (425-H_2O), 301, 248 (a, 基峰), 233(a-CH_3), 203 (b和c), 188 (203-CH_3), 175 (C-CHO), 133; ^{13}C核磁共振谱δ ($CDCl_3$): 38.5 (1), 28.2 (2), 71.7 (3), 48.0 (4), 56.2 (5), 21.0 (6), 33.3 (7), 40.1 (8), 47.7 (9), 36.2(10), 23.8 (11), 122.3 (12), 144.9 (13), 42.2 (14), 26.5 (15), 23.8 (16), 46.8 (17), 42.0 (18), 46.6 (19), 30.6 (20), 34.2 (21), 32.6 (22), 207.2 (23), 9.6(24), 15.7 (25), 17.3 (26), 27.0 (27), 18.2 (28), 33.3 (29), 23.8 (30)。按常法制备得乙酰化衍生物, 熔点 184—185°C; ^1H 核磁共振谱δ ($CDCl_3$): 0.74 (3H), 0.93 (6H), 0.98 (3H), 1.08 (3H), 1.15 (3H) (各单峰, $CH_3 \times 6$), 2.05 (3H, 单峰, OAc, 2.80 (1H, 多重峰, C_{18}-H), 4.99 (1H, 多重峰, 1H, C_3-H), 5.28 (1H, 多重峰, C_{12}-H), 9.28 (1H, 单峰, CHO)。以上数据与已知丝石竹甙元 (gypsogenin (2) 相符[3]。

甙元 3 熔点 255—257°C; 质谱m/z: 470 (M^+, $C_{30}H_{46}O_4$), 452 (M-H_2O), 424 (M-COOH-H), 406 (424-H_2O), 301, 248 (a, 基峰), 233 (a-CH_3), 203 (b和c), 188 (203-CH_3), 175 (C-CHO), 133; 红外光谱$\nu_{max}^{KBr}$$cm^{-1}$: 3560 (OH), 3260, 1730 (COOH), 1714 (CHO); ^1H核磁共振谱δ ($CDCl_3$): 0.78 (3H), 0.92 (6H), 0.97 (3H), 1.04 (3H), 1.20 (3H) (各单峰, $CH_3 \times 6$), 2.84 (1H, 多重峰, C_{18}-H), 3.85 (1H, 多重峰, C_3-H), 5.31 (1H, 多重峰, C_{12}-H), 9.59 (1H, 单峰, CHO)。以上数据与丝石竹甙元 (2) 十分相似, 仅在^1H核磁共振谱上醛基的迅号明显向低场位移。^{13}C核磁共振谱, δ ($CDCl_3$): 33.2 (1), 21.0 (2), 72.7 (3), 43.8 (4), 52.0 (5), 15.5 (6), 32.8 (7), 40.3 (8), 47.7(9), 36.7 (10), 23.7 (11), 122.4 (12), 144.8 (13), 42.0 (14), 26.1(15), 23.7(16), 46.4 (17), 42.0 (18), 46.5 (19), 30.9 (20), 34.2 (21), 32.8 (22), 28.2 (23), 209.2 (24), 14.8 (25), 17.5 (26), 26.4 (27), 180.0 (28), 33.2 (29), 23.7(30), 亦表明仅醛基及其邻近碳的化学位移与丝石竹甙元 (2) 有差异, 应为其C_4异丙基上醛基的立体异构体, 即丝石竹甙元 (2) 的醛基联结在C_{23}位上, 而甙元 3 的醛基则连接在C_{24}位上[4]。故甙元 3 鉴定为表丝石竹甙元 (epigypsogenin) (3), 系一新的齐墩果烷型五环三萜化合物。

甙元 4 熔点246—250°C; 质谱m/z: 486 (M^+, $C_{30}H_{46}O_5$), 468 (M-H_2O),

457 (M-CHO), 440 (M-H_2O-CHO), 424 (M-2H_2O-CHO), 264 (a +H_2O), 246 (a，基峰)，231，219，203 (c)，202 (d)，201 (b)，189，175 (C-CHO)，145，133；红外光谱 ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3500—3350 (OH)，2920，1720—1700 (CHO和COOH)；^{1}H核磁共振谱δ($CDCl_3$)：0.77 (3H)，0.92(3H)，0.98 (3H)，1.07 (3H)，1.27 (3H)，1.38 (3H) (各单峰，$CH_3\times 6$)，2.63 (1H，单峰，OH，重水交换后消失)，2.85 (1H，多重峰，C_{18}-H)，3.85 (1H，多重峰，C_3-H)，4.50 (1H，三重峰，$C_{16}\beta$-H)，5.41 (1H，多重峰，C_{12}-H)，9.41 (1H，单峰，CHO)。1973年R. Segal 等经过化学研究，证明皂树酸 (quillaic acid) 的C_{16}位羟基应为β构型[5]。甙元4的化学结构与皂树酸相似，仅C_{16}位羟基为α构型，故鉴定为16-异皂树酸 (16-isoquillaic acid) (4)。最近M. Henry等从同科植物肥皂草 (*Saponaria officinalis*) 中亦作为主要甙元之一分离到[6]。

甙元5　熔点 167—170°C；元素分析得分子式 $C_{31}H_{48}O_5$ (计算值：C 74.36，H 9.66；实验值：C 74.50，H 10.07)；红外光谱ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3550-3400 (OH)，2950，1725 (CHO和$COOCH_3$)，1235；质谱m/z：500 (M^+)，482 (M-H_2O)，278 (a)，260 (a-H_2O)，248 (a-H_2O-CH_3)，203 (c)，201 (b，基峰)，175 (C-CHO)；^{1}H核磁共振谱δ($CDCl_3$)：0.74 (3H)，0.41 (3H)，0.97 (6H)，1.07 (3H)，1.38 (3H) (各单峰，$CH_3\times 6$)，2.85 (1H，多重峰，C_{18}-H)，3.61 (3H，单峰，$COOCH_3$)，3.81 (1H，多重峰，C_3-H)，4.50 (1H，多重峰，$C_{16}\beta$-H)，5.40(1H，多重峰，C_{12}-H)，9.41 (1H，单峰，CHO)；^{13}C核磁共振谱δ($CDCl_3$)：38.1 (1)，



	R_1	R_2	R_3	R_4
1	H	CH_3	COOH	COOH
2	H	CH_3	CHO	COOH
3	H	CHO	CH_3	COOH
4	OH	CH_3	CHO	COOH
5	OH	CH_3	CHO	$COOCH_3$

27.0（2），71.8（3），48.1（4），55.3（5），20.7（6），32.8（7），39.8(8)，46.7（9），35.4（10），23.3（11），122.3（12），143.1（13），41.3（14），35.9(15)，74.7（16），48.7（17），40.6（18），46.4（19），30.4（20），35.4（21），30.8(22)，206.4（23），8.9（24），15.7（25），16.9（26），26.0（27），177.5（28），32.3(29)，24.6（30），51.9（$COOCH_3$）。根据以上数据，甙元5应为16-异皂树酸甲酯（16-iso-quillaic acid Methylate）（5）。将其常法皂解后得甙元4亦进一步证明。

甙元6 熔点 186—191°C，紫外光谱 λ_{max}(MeOH)：203，235（肩峰），243，285（肩峰）nm；红外光谱 ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3550（OH），1725（CHO），1670，1620，1025（C＝C）；质谱m/z：424（M^+，$C_{29}H_{24}O_2$，基峰），405（$M-CH_3$），402($M-H_2O$)，203（c），202（d），201（b），190，189，175，173；^1H核磁共振谱 δ（$CDCl_3$）：0.88（6H），0.91（3H），1.00（3H），1.02（3H），1.08（3H)（各单峰，$CH_3\times6$），3.79（1H，多重峰，C_3-H），5.55（1H，多重峰，C_{12}-H），9.41(1H，单峰，CHO)。以上数据表明甙元6应为3β-羟基-12、17-二烯-28-失碳齐墩果烷-23-醛（3β-hydroxy-12，17-diene-28-nordeane-23-al）[7]，系一新的天然存在的齐墩果烷型三萜甙元。

参 考 文 献

〔1〕 兰茂，1976年版：滇南本草，云南人民出版社，1：86。

〔2〕 宋烈昌，1981：金铁锁总皂甙的药理研究，云南植物研究，3（3）：287。

〔3〕 Vogel, V. A., O. Jeger, L. Ruzicka, 1951: Zur Kenntuis der Triterpene. *Helv. Chim. Acta*, 34:2321.

〔4〕 王德祖、浦湘渝、付坚、杨崇仁，1983：一些天然产齐墩果烷型三萜化合物的^{13}C核磁共振谱，云南植物研究，5（4）：437.

〔5〕 Segal, R. and A. Taube, 1973: On the configurations of the 16-hydroxyl group in triterpenes. *Tetrahedron*, 29：675.

〔6〕 Henry, M., J. D. Brion, J. L. Guignard, 1981:Saponins from Saponaria officinalis. *Plant Med. Phytother*.15（4）：192.

〔7〕 Rao, K. V., P. K. Bose, 1962:Chemistry of *Aegiceras majus* Gaertn, IIb, Isolation of 28-norolean-12, 17-dien-3β-ol. *J. Org. Chem.* 27：1470.